

10/528372

PCT/JP03/11717

12.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日
Date of Application:

出願番号 特願2002-285309
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-285309]

出願人 東邦チタニウム株式会社
Applicant(s):

REC'D 30 OCT 2003

WIPO

PCT

BEST AVAILABLE COPY

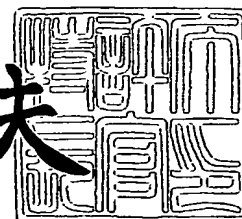
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P10970

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 19/00
B22F 9/28

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 - 3 - 5 東邦チタニウム株式会社内

【氏名】 浅井 剛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 - 3 - 5 東邦チタニウム株式会社内

【氏名】 宮城 卓也

【特許出願人】

【識別番号】 390007227

【氏名又は名称】 東邦チタニウム株式会社

【代表者】 野上 一治

【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 末成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704300

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、前記還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより連続的に冷却する冷却工程とを備え、

前記冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の 1 以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることを特徴とする金属粉末の製造方法。

【請求項 2】 前記旋回流を鉛直下向きに発生させることを特徴とする請求項 1 に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項 3】 前記不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で 4 箇所以上とすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属粉末の製造方法。

【請求項 4】 不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品などに使用される導電ペーストフィラー、チタン材の接合材、さらには触媒などの各種用途に適したニッケル、銅、あるいは銀などの金属粉末の製造方法に関し、特に、凝集粒子などの粗粉が少なく、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する金属粒子を安定して得ることができる金属粉末の製造技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル、銅、銀などの導電性の金属粉末は、積層セラミックコンデンサの内部電極用として有用であり、とりわけニッケル粉末はそのような用途として注目されている。中でも乾式の製造反応方式で製造したニッケル超微粉末は有望視されている。コンデンサの小型化・大容量化に伴い、内部電極の薄層化・低抵抗化

などの要請から、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下は勿論、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の超微粉末の開発が要請されている。

【0003】

従来、上記のような超微粒金属粉末の製造方法が種々提案されている（例えば、特許文献1参照。）。上記特許文献1に記載の製造方法には、平均粒径が $0.1\sim$ 数 μm の球状ニッケル超微粉の製造方法として、固体塩化ニッケルを加熱蒸発して塩化ニッケル蒸気とし、これに水素ガスを高速で吹き付けて界面不安定領域で核成長させる技術が開示されている。

【0004】

【特許文献1】

特公昭59-7765号公報（第2-5頁）

【0005】

また、固体塩化ニッケルを蒸発して得たニッケル蒸気の分圧を $0.05\sim 0.3$ とし、 $1004^{\circ}\text{C}\sim 1453^{\circ}\text{C}$ で気相還元する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。上記特許文献2に記載された金属粉末の製造方法においては、還元反応温度を 1000°C 前後あるいはそれ以上の高温で行っているため、生成した金属粉末粒子が還元工程あるいはその後の工程の温度域において凝集して二次粒子に成長し易く、その結果、所望の超微粉金属粉末が安定して得られないという問題があった。

【0006】

【特許文献2】

特開平4-365806号公報（第2, 3頁）

【0007】

さらに、金属塩化物ガスと還元性ガスとを接触させて生成した金属粉末を不活性ガスに接触させ、 800°C まで $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で急冷することにより、生成金属粉粒子が凝集して二次粒子に成長することを抑制する技術が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。上記特許文献3に記載の金属粉末の製造方法においては、還元工程で生成した金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを抑制し、超微粉金属粉末を得ることが可能である。

【0008】

【特許文献3】

特開平11-350010号公報（第2頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年のコンデンサにおいては、さらなる小型大容量化に伴う一層の薄層化・多層化が要請されている。上記特許文献3に記載された技術では、生成金属粉粒子の凝集と二次粒子への成長を抑制し、粗粉が少なく均一な粒度の金属粉末を安定して生成することができず、上記要請を満足することができないという問題があった。

【0010】

したがって、本発明は上記問題点を克服すべく提案されたものであり、金属塩化物ガスと還元性ガスとを反応させる気相還元法を採用して金属粉末を生成することを前提に、生成された金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを確実に抑制し、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることが、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する程度にできる金属粉末の製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

気相還元法を採用して金属粉末を生成する技術に関しては、以下の事項が知られている。すなわち、気相還元反応による金属粉末の製造過程では、金属塩化物ガスと還元性ガスとが接触した瞬間に金属原子が生成し、金属原子どうしが衝突・凝集することによって超微細粒子が生成され、成長する。そして、還元工程の雰囲気中の金属塩化物ガスの分圧や温度などの条件によって、生成される金属粉末の粒径が決定される。このように所望の粒径の金属粉末を生成した後は、通常、この金属粉末を洗浄してから回収するため、還元工程から移送される金属粉末を冷却する工程が必要である。

【0012】

図1は、上記気相還元法を採用して金属粉末を生成する際の冷却工程において

使用する従来の還元炉の概念図である。同図の下部は、還元工程部と冷却工程部が鉛直方向に隣接配置された正面図であり、同図の上部は、還元工程部における輝炎（LPGなどの気体燃料の燃焼炎に似た火炎）と冷却工程部における不活性ガスの吹き出し方向（同図の4つの太矢印の方向）を示す平面図である。還元反応は通常1000℃前後あるいはそれ以上の温度領域で行われる。このため、還元反応温度から粒子の成長が停止する温度まで金属粉末が冷却される間に、生成された金属粉末粒子どうしが再度凝集して二次粒子が生成するおそれがある。この二次粒子の生成を抑制するためには、一定の冷却速度以上で急冷する必要がある。しかしながら、図1に示すように、冷却工程部の複数箇所から生成金属粉末を含むガス流に向けて不活性ガスを導入する従来の急冷方法では、急冷時に冷却用不活性ガスによって冷却工程部内での生成金属粉末を含むガス流に乱れが生じる。この乱れが生じた部分において生成金属粉末が還元工程部側（同図の上方側）に戻されて還元工程部内に長く滞留する。このため、従来技術においては冷却速度が低下し、結果として金属粉末粒子同士が凝集して連結粒子といわれる二次粒子が多く発生していた。

【0013】

本発明者らは、このような冷却のための不活性ガス導入によるガス流の乱れに着目し、還元工程部内においてガス流の乱れを抑制するような不活性ガスによる冷却手段であれば連結粒子の極めて少ない微細な金属粉末を得ることができるとの知見を得、本発明を完成するに至った。例えば、本発明に含まれる還元炉としては、図2に示すように、冷却工程部における複数の不活性ガスの吹き出し方向（図2の4つの太矢印の方向）を冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対しても幾分ずらした態様が挙げられる。また図3に示すように、冷却工程部における複数の不活性ガスの吹き出し方向（図3の4つの太矢印の方向）を冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対してはずらさない態様も挙げられる。

【0014】

本発明の金属粉末の製造方法は以上のような知見に基づいてなされたものであ

り、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより冷却する冷却工程とを備え、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることを特徴としている。

【0015】

本発明の金属粉末の製造方法によれば、この冷却工程部において、金属粉末の流過経路の周囲の1以上の箇所、好ましくは複数箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させている。このため、冷却用の不活性ガスが還元炉の冷却工程部で滞留せず、冷却工程部のどの位置においても金属粉末の様な流過態様を実現することができるので、従来のような金属粉末の流過が遅い部分での金属粉末同士の凝集に起因する二次粒子の成長が抑制される。これにより、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることができる。

【0016】

このような金属粉末の製造方法では、旋回流を鉛直下向きに発生させることが望ましい。ここで旋回流を鉛直下向きとするとは、上記不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下方に傾斜させることをいう。旋回流を鉛直上向きに発生させた場合には、金属粉末を含むガス流が鉛直方向に流過することから、急冷時に冷却用不活性ガスによって冷却炉内の生成金属粉末を含むガス流に乱れが生じる。そして、この乱れが生じた部分において生成金属粉末が還元工程部側に戻されて還元工程部内に長く滞留する。このため、この滞留により金属粉末粒子同士が凝集して連結粒子といわれる二次粒子が多く発生する。これに対し、旋回流を鉛直下向きに発生させた場合には、上記したようなガス流の乱れに起因する金属粉末の還元工程部内での長時間にわたる滞留が防止され、これにより粉末粒子同士の凝集による二次粒子の発生が抑制される。したがって、本発明においては、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。

【0017】

また本発明の金属粉末の製造方法では、不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で4箇所以上とすることが望ましい。このような構成とすることで、冷却炉内のいかなる位置においても、旋回流をほぼ均一に発生させることができる。すなわち

、冷却工程においては、局所的に旋回流の発生しない部分がない。したがって、本発明においては、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに一層安定して得ることができる。

【0018】

さらに本発明の金属粉末の製造方法では、不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることが望ましい。上記角度を 5° 未満とした場合には、図1に示すように、還元炉下部の複数箇所から生成金属粉末を含むガス流に向けて不活性ガスを導入する従来の急冷方法とさほどその態様において差がない。このため、急冷時にガス流に乱れが生じ、生成金属粉末が還元工程部側に戻されて還元工程部内に長く滞留し、二次粒子が多く発生する。また、上記角度を 25° を超えるものとした場合には、複数本の吹き出し口から出た不活性ガス同士がからみあっても適切な旋回流を発生し得ない。このため、不活性ガスが冷却溶媒としての役割を十分に果たすことができない。本発明では上記構成を採用することで、流過する金属粉末に対して適切な旋回流を発生させ、これにより凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を極めて安定して得ることができる。また、上記冷却工程における不活性ガスによる旋回流の鉛直方向の距離は、還元炉の径や製造する金属粉末の量、さらに供給する不活性ガスの量にもよるが、少なくとも還元炉で生成した金属粉末がその反応温度よりも 200°C 以下に冷却されるように設定することが望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態についてニッケルの製造例をもとに詳細に説明する。なお、本発明金属粉末の製造方法によって製造され得る金属粉末としては、ニッケルの他に、銅もしくは銀のペーストフィラー、チタン材の複合材、または触媒等の各種用途に適した金属粉末が挙げられ、さらにはアルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、白金、ビスマス等の金属粉末の製造も可能である。

【0020】

本発明においては、まず、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触、反応させるが

、金属塩化物ガスを発生させる方法については公知の方法を採用することができる。例えば、固体塩化ニッケル等の固形状の金属塩化物を加熱蒸発する方法が挙げられる。あるいは、目的とする金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させる方法を採用することもできる。これらの方法のうち、前者の固形状の金属塩化物を原料とする方法は、加熱蒸発（昇華）操作を必須とするため、蒸気を安定して発生させることが難しく、その結果、金属塩化物ガスの分圧が変動し、生成された金属粉末の粒径が安定しにくい。また、例えば固体塩化ニッケルは結晶水を有しているので、使用前に脱水処理が必要となるばかりでなく、脱水が不十分であると生成したNi粉末の酸素汚染の原因になる等の問題がある。そのため、後者の、金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させる方法がより好ましい。

【0021】

A. 塩化工程

図4は、本発明の金属粉末の製造方法を実施するための金属粉末の製造装置である。塩化工程は同図に示すような塩化炉10によって行うと好適である。塩化炉10の上端面には、原料金属ニッケル（M）を供給するための原料供給管11が設けられている。

【0022】

また、塩化炉10の一の上側部には塩素ガス供給管12が接続され、その下側部には不活性ガス供給管13が接続されている。塩化炉10の周囲には加熱手段14が配置され、塩化炉10の他の上側部には、移送管兼ノズル15が接続されている。塩化炉10は、縦型、横型を問わないが、固体-ガス接触反応を均一に行うためには縦型が好ましい。塩素ガスは、流量計測して連続的に塩素ガス供給管12から導入される。移送管兼ノズル15は、後述する還元炉20上端面に接続され、塩化炉10で発生する塩化ニッケルガス等を還元炉20へ移送する機能を有する。また、移送管兼ノズル15の下端部は、還元炉20内に突出して塩化ニッケル噴出ノズルとして機能する。出発原料である金属ニッケル（M）の形態は問わないが、接触効率、圧力損失上昇防止の観点から、粒径約5mm～20mmの粒状、粗状、板状などが好ましく、またその純度は概して99.5%以上が

好ましい。塩化炉 10 内の金属ニッケル (M) の充填層高は、塩素ガス供給速度、塩化炉内温度、連続運転時間、金属ニッケル (M) の形状などをもとに、供給塩素ガスが塩化ニッケルガスに変換されるに十分な範囲に適宜設定すればよい。塩化炉 10 内の温度は、反応を十分進めるために 800℃以上とし、ニッケルの融点である 1483℃以下とする。反応速度および塩化炉 10 の耐久性を考慮すると、実用的には 900℃～1100℃の範囲が好ましい。

【0023】

本発明の金属粉末の製造方法においては、金属ニッケル (M) が充填された塩化炉 10 への塩素ガスの連続供給は、塩化ニッケルガスの連続発生をもたらす。そして、塩素ガス供給量が塩化ニッケルガスの発生量を支配することから、後述する還元反応を支配し、その結果、目的とする製品ニッケル粉末が生産可能となる。なお、塩素ガスの供給態様については、以下の還元工程の項でより具体的に説明する。

【0024】

塩化工程で発生した塩化ニッケルガスは、そのまま移送管兼ノズル 15 により還元炉 20 に移送するか、場合によっては不活性ガス供給管 13 から窒素やアルゴンなどの不活性ガスを、塩化ニッケルガスに対し 1 モル%～30 モル%混合し、この混合ガスを還元炉 20 に移送する。この不活性ガスの供給は、ニッケル粉末の粒径制御因子となる。不活性ガスの過剰な混合は、不活性ガスの多大な消耗となることは勿論、エネルギー損失となって不経済である。このような観点から、移送管兼ノズル 15 を通過する混合ガス中の好ましい塩化ニッケルガス分圧は、全圧を 1.0 としたときに 0.5～1.0 の範囲、とりわけ粒径 0.2 μm ～0.5 μm といった小粒径のニッケル粉末を製造する場合には、分圧 0.6～0.9 程度が好適である。そして、前述のように塩化ニッケルガス発生量は塩素ガス供給量により任意に調整することができ、また、塩化ニッケルガスの分圧も不活性ガス供給量で任意に調整することができる。

【0025】

B. 還元工程

塩化工程で発生した塩化ニッケルガスは、連続的に還元炉 20 に移送される。

還元工程は、図 4 に示すような還元炉 20 を用いて行うことが望ましい。同図に示した還元炉 20 は、円筒状をなし、その上半部で還元を行い、その下半部で冷却を行う。還元炉 20 の上端部には、上述した移送管兼ノズル 15 のノズル（以下、単にノズル 15 と称する）が下方へ突出させられている。また、還元炉 20 の上端面には、還元性ガス供給管（水素ガス供給管）21 が接続されている。また、還元炉 20 の周囲には加熱手段 22 が配置されている。ノズル 15 は、塩化炉 10 から還元炉 20 内へ塩化ニッケルガス（不活性ガスを含む場合がある）を、好ましい流速で噴出する機能を有する。

【0026】

塩化ニッケルガスと水素ガスとによる還元反応が進行する際には、ノズル 15 先端部からは、LPG などの気体燃料の燃焼炎に似た下方に延びた輝炎 F が形成される。還元炉 20 への水素ガス供給量は、塩化ニッケルガスの化学当量、すなわち、塩化炉 10 へ供給する塩素ガスの化学当量の 1.0～3.0 倍程度、好ましくは 1.1～2.5 倍程度であるが、これに限定されるものではない。しかしながら、水素ガスを過剰に供給すると還元炉 20 内に大きな水素流れをもたらし、ノズル 15 からの塩化ニッケル噴出流を乱し、不均一な還元反応の原因になるとともに、消費されないガス放出をもたらして不経済である。また、還元反応の温度は反応完結に十分な温度以上であればよいが、固体状のニッケル粉末を生成する方が取扱いが容易であるので、ニッケルの融点以下が好ましい。また、上記温度は反応速度、還元炉 20 の耐久性、経済性を考慮すると 900℃～1100℃が実用的であるが、特にこれに限られるものではない。

【0027】

上述のとおり塩化炉 10 に導入された塩素ガスは、実質的に同モル量の塩化ニッケルガスとなり、これが還元原料とされる。塩化ニッケルガスもしくは塩化ニッケルと不活性ガスとの混合ガスのノズル 15 先端から噴出されるガス流の線速度を調整することにより、得られるニッケル粉末 P の粒径を適切化することができる。すなわち、ノズル径が一定であれば、塩化工程への塩素供給量と不活性ガス供給量とを調整することによって、還元炉 20 で生成されるニッケル粉末 P の粒径を目的の範囲に調整することができる。ノズル 15 先端における好ましいガ

ス流の線速度（塩化ニッケルガスおよび不活性ガスの合計（還元温度でのガス供給量に換算した計算値））は、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の還元温度において約 $1\text{ m}/\text{秒}\sim 30\text{ m}/\text{秒}$ に設定され、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ のような小粒径のニッケル粉末を製造する場合には、およそ $5\text{ m}/\text{秒}\sim 25\text{ m}/\text{秒}$ 、また、 $0.4\text{ }\mu\text{m}\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル粉末を製造する場合には、およそ $1\text{ m}/\text{秒}\sim 15\text{ m}/\text{秒}$ が適当である。水素ガスの還元炉20内での軸方向の線速度は、塩化ニッケルガスの噴出速度（線速度）の $1/50\sim 1/300$ 程度、好ましくは $1/80\sim 1/250$ がよい。したがって、実質的には静的水素雰囲気中へ塩化ニッケルガスがノズル15から噴射されるような状態となる。なお、還元ガス供給管21の出口の方向は、輝炎F側へ向けないことが好ましい。また、ニッケル粉末を生成する際に用いる還元性ガスとしては、以上に示した水素ガスの他に硫化水素ガス等を用いることができるが、生成したニッケル粉末への影響を考慮すると、水素ガスが好適である。さらに、ニッケル粉末を製造する場合における金属塩化物ガスと還元性ガスとを接触、反応させる還元反応温度領域は、通常 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $950\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、一層好ましくは $980\sim 1050^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】

C. 冷却工程

冷却工程は、図4に示すように、還元炉20内のノズル15と反対側の空間部分（下方部分）で行なわれる。また、冷却工程は、図5に示すように、還元炉30と冷却筒40とをノズル50で連結して、還元工程と冷却工程とを別の容器において行うこともできる。ただし、本発明の目的である金属粉末の凝集を抑制することを考慮すれば、図4に示すように冷却工程を還元工程を行った直後に行う態様がより好ましい。なお、本発明でいう冷却とは、還元反応で生成したガス流（塩酸ガスを含む）におけるニッケル粒子の成長を停止もしくは抑制するために行う操作であり、具体的には還元反応を終えた 1000°C 付近のガス流を $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 程度まで急速冷却させる操作を意味する。もちろんこれ以下の温度まで冷却を行うこともできる。

【0029】

この実施形態では、冷却を行うための好ましい例として、輝炎F先端から下方

の空間部分に不活性ガスを吹き込むように構成されている。すなわち、図4において、冷却ガス供給管23から窒素ガスを吹き込むことで、ガス流を冷却する。不活性ガスを吹き込むことにより、ニッケル粉末Pの凝集を防止しつつ粒径制御を行うことができる。具体的には、冷却ガス供給管23は、ニッケル粉末Pの流過方向（図4の鉛直下向き）の周り（同図においては還元炉20の冷却工程部の周壁）の複数箇所に等間隔で連結されている。また冷却ガス供給管23は、冷却工程部の周面の法線方向から同方向に幾分ずらすとともに、吹き出し方向を水平方向に対しても幾分下方にずらした構成とされている。この構成により、これらの冷却ガス供給管23から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させる。したがって、冷却条件を任意に変更することができ、粒径制御をより精度よく行なうことができる。また、旋回流を鉛直下向きに発生させること、不活性ガスの吹き出し箇所を等間隔で4箇所以上とすること、または不活性ガスの吹き出し方向を水平方向に対して下向きに $5 \sim 25^\circ$ とすることにより、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。なお、図6に示すように、冷却ガス供給管23の下方に冷却ガス供給管24をその配置態様を冷却ガス供給管23の配置態様と同じくして設けることにより、冷却工程を2段階とすることができ、図4に示した例に比して凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子をさらに安定して得ることができる。また、生成したニッケル粉末を急冷するために用いる不活性ガスとしては、生成したニッケル粉末に影響のないものであれば特に限定はしないが、窒素ガス、アルゴンガス等を好適に用いることができる。これらの中でも、窒素ガスが安価であるため好適である。さらに、還元反応により生成した金属粉末を窒素ガスなどの不活性ガスを供給して冷却する際の不活性ガスの供給量は、通常、生成される金属粉末1g当たり、5Nl/分以上、好ましくは10～50Nl/分である。なお、供給する不活性ガスの温度は通常0～100℃、好ましくは、0～80℃としておくとより効果的である。

【0030】

以上のように、還元反応直後に、生成したニッケル粉末を冷却することによって、ニッケル粉末粒子の凝集による二次粒子の発生および成長を抑制することができ、ニッケル粉末の粒径の制御を確実に行うことができる。その結果、近年の

コンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する程度（例えば、粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）に、凝集粒子などの粗粉の少ない金属粒子を安定して得ることができる。

【0031】

D. 回収工程

以上の塩化、還元および冷却の各工程を順次に経たニッケル粉末Pと塩酸ガスおよび不活性ガスの混合ガスは、図4のノズル25を経て、回収炉（図示せず）に移送され、そこで混合ガスからニッケル粉末Pが分離回収される。分離回収には、例えば、バグフィルター、水中捕集分離手段、油中捕集分離手段および磁気分離手段の1種または2種以上の組合せが好適であるが、これに限定されるものではない。また、分離回収前または後に、必要に応じて生成したニッケル粉末を水、炭素数1～4の1価アルコール等の溶媒で洗浄することもできる。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の具体例としてニッケル粉末を製造する実施例を図面を参照しながら説明することにより、本発明の効果をより明らかにする。

【実施例1】

まず塩化工程として、図4に示す金属粉末の製造装置の塩化炉10内に、出発原料であるニッケル粉末Mを塩化炉10の上端面に設けられた原料供給管11から充填するとともに、加熱手段14により炉内雰囲気温度を 1100°C とする。次いで、塩素ガス供給管12から塩素ガスを塩化炉10内に供給し、金属ニッケルを塩化して塩化ニッケルガスを発生させた。この塩化ニッケルガスに、塩化炉10の下側部に設けられた不活性ガス供給管13から塩素ガス供給量の10%（モル比）の窒素ガスを塩化炉10内に供給して混合した。そして、塩化ニッケルガスと窒素ガスとの混合ガスをノズル15を介して還元炉20に導いた。

【0033】

次いで、還元工程として、塩化ニッケルと窒素との混合ガスを加熱手段22により 1000°C の炉内雰囲気温度とされた還元炉20内に、ノズル15から流速 2.3 m/秒 （ 1000°C 換算）で導入した。同時に還元炉20の上端面に設け

られた還元性ガス供給管 21 から水素ガスを流速 0.02 m/秒 で還元炉 20 内に供給して塩化ニッケルガスを還元し、ニッケル粉末 P を得た。なお、塩化ニッケルガスと水素ガスによる還元反応が進行する際、ノズル 15 の先端部からは、LPG などの気体燃料の燃焼炎に似た輝炎 F が形成された。

【0034】

上記還元工程後、冷却工程として、還元反応により生成されたニッケル粉末 P に、還元炉 20 の下側部に設けられた冷却ガス供給管 23 から $16.4 \text{ Nl/分} \cdot \text{g}$ で供給した窒素ガスを接触させ、これによりニッケル粉末 P を冷却した。このとき、窒素ガスは輝炎 F に対し、上述した図 2 に示す態様で吹き付けた。そして生成されたニッケル粉末 P を窒素ガスおよび塩酸蒸気とともにノズル 25 を介して図示しない回収炉に導いた。

【0035】

次いで、ノズル 25 から回収炉に導かれた窒素ガス、塩酸蒸気およびニッケル粉末 P を図示しないバグフィルターに導き、ニッケル粉末 P を分離回収した。その後、回収したニッケル粉末 P を湯洗浄後、乾燥することで製品ニッケル粉末を得た。実施例 1 で得られたニッケル粉末の SEM 写真を図 7 に示す。同図から明らかなように、このニッケル粉末は、粗大粒および連結粒子（二次粒子）の少ないものである。

【0036】

[実施例 2]

実施例 1 と同様に、生成したニッケル粉末 P を冷却工程にて冷却するに当り、図 6 に示すように冷却ガス供給管 23 からの窒素ガス供給量を $8.2 \text{ Nl/分} \cdot \text{g}$ とした。このときの窒素ガスの吹き付け方向は、実施例 1 同様、輝炎 F に対し、上述した図 2 に示す態様で吹き付けた。さらに、再冷却工程として、冷却ガス供給管 23 の下側部に設けた 2 次冷却ガス供給管 24 から $8.2 \text{ Nl/分} \cdot \text{g}$ で供給した窒素ガスをニッケル粉末 P に接触させ、ニッケル粉末 P に 2 段階冷却を施した。次いで、実施例 1 と同様に回収、洗浄、乾燥して製品ニッケル粉末を得た。実施例 2 で得られたニッケル粉末の SEM 写真を図 8 に示す。このニッケル粉末は、実施例 1 で得たニッケル粉末よりも粗大粒および連結粒子（二次粒子）

がさらに少ないものである。

【0037】

【比較例】

実施例 1, 2 と同様に、生成させたニッケル粉末 P を冷却工程にて冷却するに際し、図 4 に示した装置を用いて、冷却ガス供給管 23 から窒素ガスを 16.4 N l / 分・g で供給した。このとき、窒素ガスは輝炎 F に対し、図 1 に示す態様で吹き付けた。この後の回収、洗浄、乾燥工程は実施例 1, 2 と同様に行った。比較例で得られたニッケル粉末の SEM 写真を図 9 に示す。図 9 から明らかなように、このようにして得られたニッケル粉末は、実施例のニッケル粉末と比べて粗大粒および連結粒子（二次粒子）の多いものであった。表 1 に実施例 1, 2 および比較例で得られたニッケル粒子の粗大粒子数、連結粒子数に関する測定結果を示す。

【0038】

【表 1】

	粗大粒子数 (2~5 μ m)	連結粒子数 (1~2 μ m)
実施例 1	19	399
実施例 2	18	278
比較例	23	503

【0039】

表 1 によれば、各実施例は比較例に対して粗大粒子の数および連結粒子の数とともに少ないことが判る。また特に連結粒子の数については、各実施例は比較例に対して極めて少ない。このため、各実施例では比較例に比して近年の薄層化・多層化が要請されているコンデンサ等の材料としてより好適である。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の金属粉製造方法によれば、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の複数箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させることで、生成された金属粉末粒子が還元工程後に凝集して二次粒子に成長することが確実に抑制される。したがって、本発明は、近年の薄層化・多層化が

要請されているコンデンサ等の材料の製造が実現される点で有望である。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 従来の還元炉の概念図である。
- 【図 2】 本発明の一の還元炉の概念図である。
- 【図 3】 本発明の他の還元炉の概念図である。
- 【図 4】 本発明の金属粉末の製造装置の一例を示す図である。
- 【図 5】 本発明の金属粉末の製造装置の他の例を示す図である。
- 【図 6】 本発明の金属粉末の製造装置の他の例を示す図である。
- 【図 7】 実施例 1 で得られたニッケル粉末の S E M 写真である。
- 【図 8】 実施例 2 で得られたニッケル粉末の S E M 写真である。
- 【図 9】 比較例で得られたニッケル粉末の S E M 写真である。

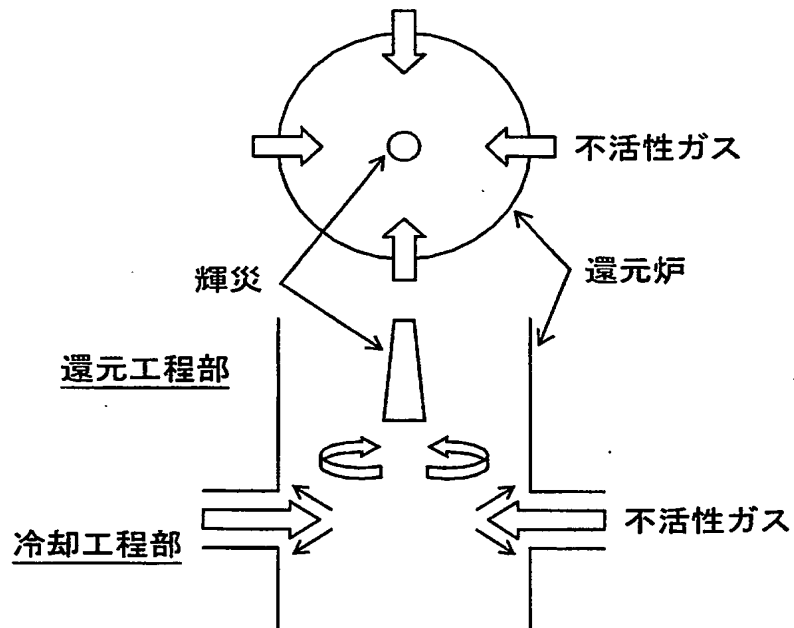
【符号の説明】

1 0 …塩化炉、2 0 …還元炉、3 0 …還元炉、4 0 …冷却筒。

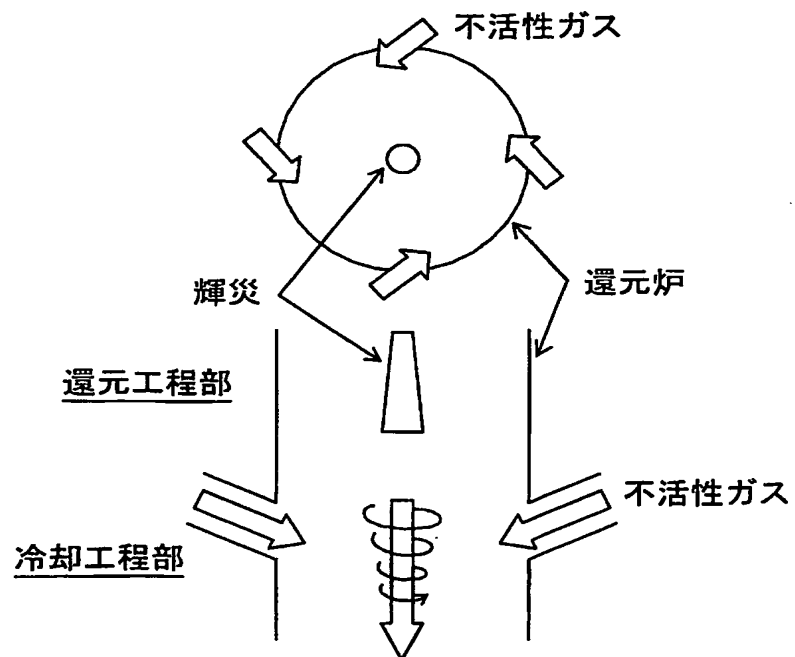
【書類名】

図面

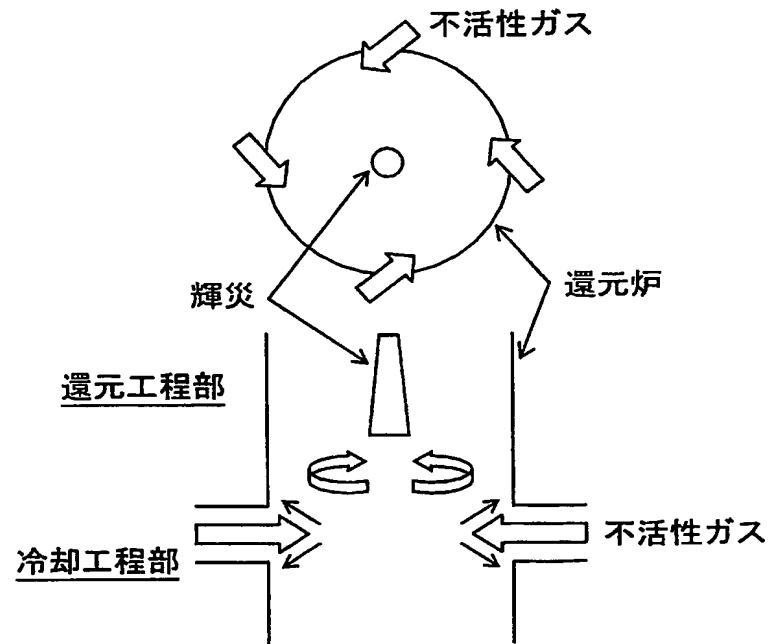
【図 1】



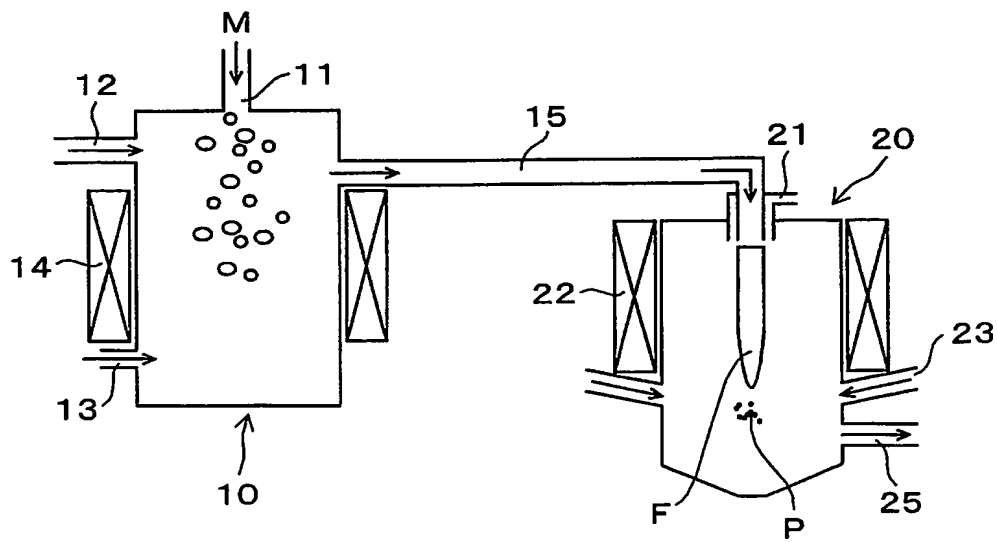
【図 2】



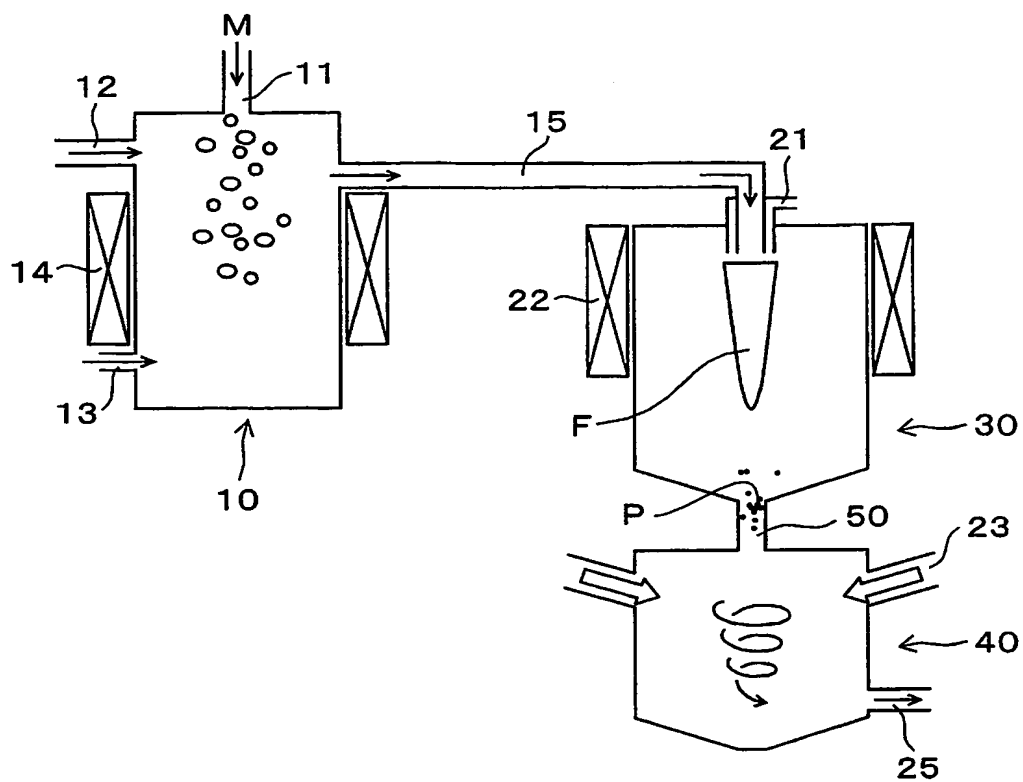
【図 3】



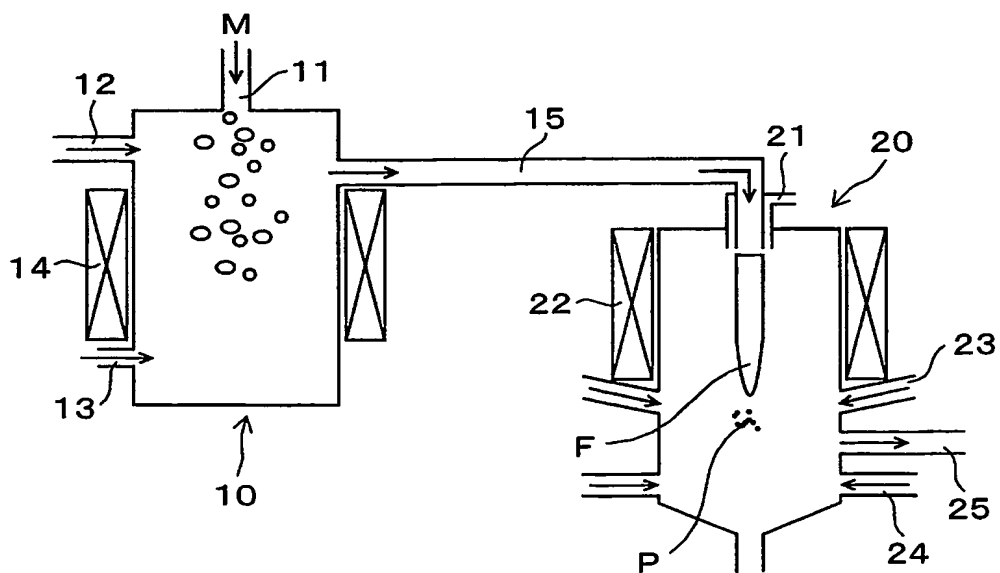
【図 4】



【図 5】

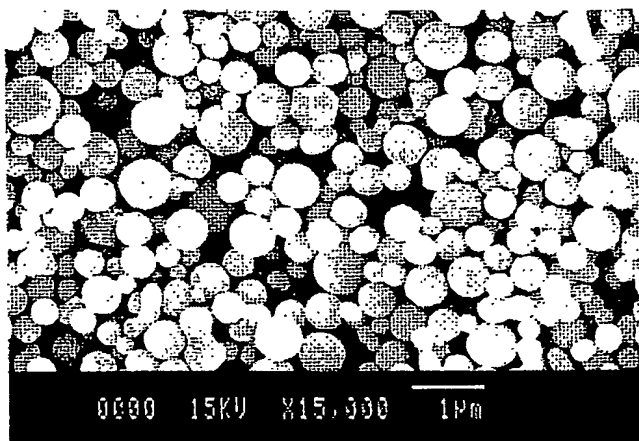


【図 6】



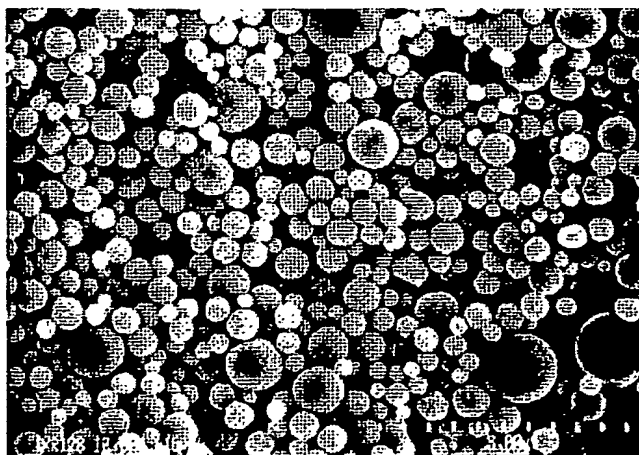
【図 7】

図面代用写真



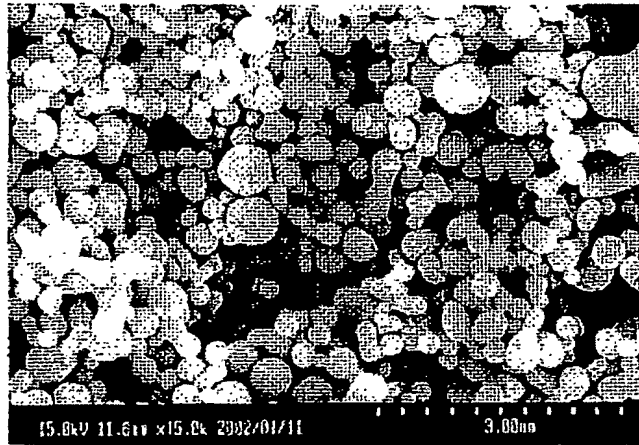
【図 8】

図面代用写真



【図 9】

図面代用写真



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生成された金属粉末粒子が、還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを確実に抑制し、凝集粒子などの粗粉が少なく、近年のコンデンサにおいて要請されている薄層化・多層化を十分満足する金属粒子を安定して得ることができる金属粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させて金属塩化物を連続的に還元する還元工程と、還元工程で生成した金属粉末を含むガスを不活性ガスにより連続的に冷却する冷却工程とを備え、冷却工程において、金属粉末の流過経路の周囲の 1 以上の箇所から不活性ガスを吹き出して旋回流を発生させる。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 2 - 2 8 5 3 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 7 2 2 7]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号

氏 名

東邦チタニウム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.